

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-337132

(43)Date of publication of application : 22.12.1998

(51)Int.Cl. A01K 75/00

A01K 63/00

D02G 3/36

D07B 1/16

(21)Application number : 09-147779

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 05.06.1997

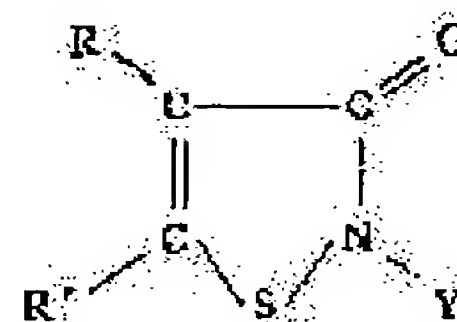
(72)Inventor : SHIMIZU TAKAO
NANJO MASAHIKO

(54) FISH OR SHELL-BREEDING NET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject fish or shell-breeding net that is durable and can continuously manifest antifouling effect against aquatic life for a long period of time by forming the twist-knitted stitch parts by using a yarn coated with a thermoplastic resin containing a specific compound.

SOLUTION: The twisted stitch parts are formed with a coated yarn with a thermoplastic resin containing a compound represented by the formula (Y, R, R' are each a 1-10C alkyl, alkenyl, or aralkyl, a halogen, where R and R' is chlorine, when they each represent a halogen), typically 2-methyl-4- isothiazolin-3-one, 2-methyl-5-chloro-4-isothiazolin-3-one, 1,2-benzoisothiazolin-3- one, their metal salt or amine salt complex. In a preferred embodiment, the coating thermoplastic resin has a melting point more than 50° C lower than that of the core fiber.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.12.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-337132

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	P I	
A 0 1 K 75/00		A 0 1 K 75/00	B
			C
	63/00	63/00	D
D 0 2 G 3/36		D 0 2 G 3/36	
D 0 7 B 1/16		D 0 7 B 1/16	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-147779

(22) 出願日 平成9年(1997)6月5日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市福津1621番地

(72) 発明者 清水 隆夫

岡山県倉敷市福津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 南條 正彦

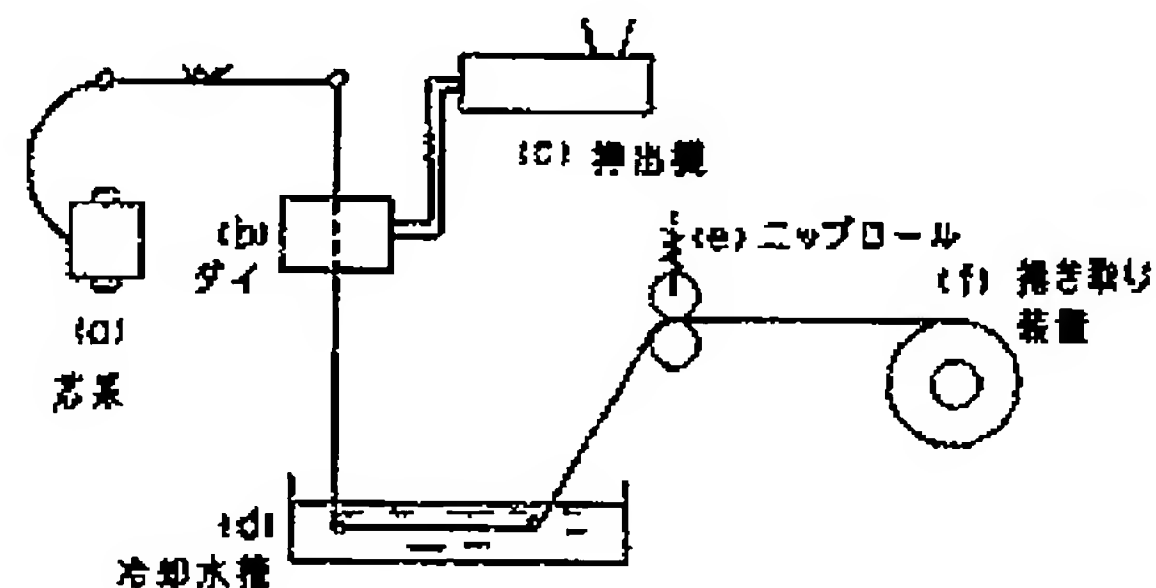
岡山県倉敷市福津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 魚介類養殖網

(57) 【要約】

【課題】 海水や淡水中で長期間魚介類の養殖に使用されても水棲生物の付着が極めて少ない魚介類養殖網（イケス網）を提供する。

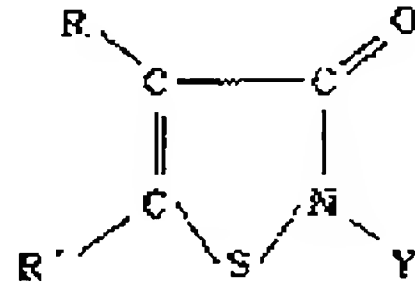
【解決手段】 特定の化合物を含有する熱可塑性樹脂で被覆されてなる被覆糸が緩り目を形成してなる魚介類養殖網。



【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で示される化合物、その金属塩、またはアミン塩のコンプレックスを含有する熱可塑性樹脂で被覆されてなる被覆糸が緩り目を形成してなる魚介類養殖網。

【化1】



【請求項2】被覆糸の芯糸を形成するポリマーの融点または軟化点より、熱可塑性樹脂の融点または軟化点が50℃以上低いことを特徴とする請求項1記載の魚介類養殖網。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、海水や淡水中で長期間魚介類の養殖に使用されても水棲生物の付着が極めて少ない魚介類養殖網（イカス網）に関する。

【0002】

【従来の技術】海水や淡水中で長期間使用される網として、たとえばマダイ、トラフグ、ヒラメ、ハマチ等の稚魚養殖生簀用モシ網、アコヤ貝、ホタテ貝、牡蠣等の貝類養殖用籠等の網地がある。これらの網、網地は海水や淡水に接触するうちに短期間にその表面に種々の水棲生物、たとえばアオサやケイソウ等の藻類、イソギンチャクやヒドロ虫等の腔腸動物、イソカイメン等の海綿動物、ウズマキゴカイ等の環形動物、コケムシ等の触手動物、フジツボ等の節足動物、ホヤ等の原索動物、ムラサキイガイ等の軟体動物が付着し、生息する。

【0003】そして、水棲生物の付着によって、海水や淡水の流動性低下による酸素欠乏、エラムシ、ハダムシ等の寄生虫の発生等の養殖魚介類への大きな障害を来すこととなる。

【0004】海水や淡水に接触して使用される網は、上記のような水棲生物の付着を防止するための対策として、これまでトリブチルスズオキシド、トリフェニルスズオキシド、トリフェニルスズアセテート、トリフェニルスズクロライド等の有機スズ化合物で網を構成する繊維を処理する方法が広く採用されてきた。しかしながら、有機スズ化合物の使用はそれを用いて繊維製品を処理する際に、激しい不快臭や刺激臭を伴い、作業環境を劣悪にするという問題があった。しかも、有機スズ化合物が魚介類の体内に異常に蓄積されると、魚介類の奇形や死滅等の重大な被害を招き、そして人間がそのような魚介類を摂取した場合には人体に多大な悪影響を及ぼすことが近年明らかになっている。

【0005】また、水棲生物に対して付着阻害効果を有する銅、銀、亜鉛、ニッケル等の金属やそれらを含む化

合物、窒素系、硫黄系、ハロゲン系等の有機化合物を含有させた塗料を網表面に塗布する方法があるが、これらの海水あるいは淡水中への溶出速度が大きく、そのため養殖魚介類が死亡する場合があります、とくに稚魚や貝類の養殖用の網には使用できなかった。

【0006】そこで、上記のような大きな被害を防止する手段として、1週間ごとに網、生簀の交換を行い、生物が付着した網の洗浄、補修を行う必要があり、その作業に多大な労力と時間が費やされてきた。

10 【0007】

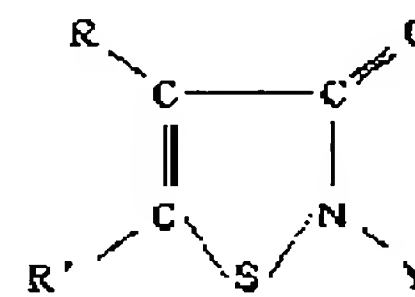
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、塗料塗布が不要で、魚介類や人体に対する安全性が高く、耐久性があり、水棲生物の付着を長期に亘って防止することが可能な魚介類養殖網（イカス網）を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、下記一般式(1)で示される化合物、その金属塩、またはアミン塩のコンプレックスを含有する熱可塑性樹脂で被覆されてなる被覆糸で構成されてなる魚介類養殖用網を提供することによって達成される。

【0009】

【化2】



【0010】一般式(1)で示される化合物としては、有機窒素硫黄系化合物であり、Y、R、R'それぞれが示すアルキル基、アルケニル基、アラルキル基は炭素数が1～10の基であることが好ましく、またRおよびR'が示すハロゲン原子としては塩素であることが好ましい。

【0011】該化合物の具体例として2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-メチル-5-クロロ-4-イソチアゾリン-3-オン、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン等を挙げることができる。これらの化合物は塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、塩化銅、臭化銅、硝酸銅、塩化ニッケル、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化鉄、塩化マンガン、塩化ナトリウム、塩化バリウム等の金属塩、塩化アンモニウムやその他のアミンクロライドなどのアミン塩と一体化して錯体化合物を形成してもよい。

【0012】かかる化合物の熱可塑性樹脂への含有量は水棲生物の付着防止効果を考慮して0.1～10重量%の範囲であることが好ましい。含有量を多くしても効果

の向上は認められず、また少なすぎても効果は奏されない。より好ましい含有量は3～7重量%の範囲である。

【0013】上述の化合物を含有する熱可塑性樹脂としてはジオール変性ポリエステルであることが後述する芯糸を形成するポリマーとの融点または軟化点差を利用した熱融着の点、上述の化合物との混練性等の点で好ましい。ポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の汎用ポリエステルを用いることができるが、テレフタル酸と1,6-ヘキサジオールからなるポリヘキサメチレンテレフタレートを用いることが熱融着性、融点、繊維強度等の作業性の点で好ましい。該ポリエステルを変性させ得るジオール成分としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等であり、その変性率はとくに限定されないが、融点、熔融粘度等の取扱性を考慮すると、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等は該ポリエステルを構成するジオール成分の10～50モル%の範囲であることが好ましく、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等は該ポリエステルを構成するジオール成分の1～20重量%の範囲であることが好ましい。

【0014】また、ジオール変性ポリエステルは融点が150℃以下、熔融粘度が10000ポイズ以下（160℃、キャピラリー長10mm、キャピラリー径1mm、剪断速度1000秒⁻¹の条件）であることが好ましい。融点が150℃を越える場合には熱溶解による上述の化合物との混練、紡糸、成型の各工程で180℃を越える熱をかける必要が生じ、上述の化合物が気化、または分解してその効果が低下してしまう場合がある。また熔融粘度もあまり高すぎると、混練、紡糸、成型の各工程で180℃以上の剪断熱が生じ、上述の化合物の気化、分解を招く場合が生じる。より好ましい融点は140℃以下、熔融粘度は2000～5000ポイズの範囲である。

【0015】ジオール変性ポリエステルの中には融点が高いものがあるが、この場合には融点降下剤を添加して融点を下げることが好ましい。融点降下剤としてポリブテン、液状ポリエステル等の中分子ポリマーを使用することができる。該融点降下剤の添加量は融点が150℃以下に下がる程度に、また熔融粘度が10000ポイズ以下に下がる程度の量を添加させればとくに限定されるものではない。

【0016】さらに上述のジオール変性ポリエステル中には、導電性改良剤、紫外線吸収剤等の改質剤や着色顔料等の添加剤を適宜含有させることができる。

【0017】上述の熱可塑性樹脂が被覆されてなる芯糸

を形成するポリマーとしては、その融点または軟化点が該熱可塑性樹脂の融点または軟化点より50℃以上高いポリマーが好ましく、かかる融点または軟化点を有するポリマーであればとくに制限されるものではないが、該熱可塑性樹脂からなる被膜が芯糸と剥離しないもの、被覆糸としての強度を保持するものが好ましい。本発明においては、後述するレピア織機の工程通過性を良好なものとするために、被覆剥離を生じさせることがないように被覆樹脂と芯糸とが接着していることが望ましく、被覆樹脂と芯糸との間に空隙は存在しないことが望ましい。融点または軟化点差が50℃未満の場合には、熔融押出被覆、後述する経糸と緯糸との交点の熱融着の際に熔融、著しい収縮が発生し、加工が不可能となる。

【0018】熱可塑性樹脂として上述の変性ジオールを使用し、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の飽和ポリエステル、ポリアリレート、全芳香族ポリエステル、全芳香族アラミド等により芯糸を形成することが好ましい。

【0019】上述の熱可塑性樹脂を溶媒に溶解して芯糸表面に塗布する被覆方法もあるが、本発明においては、熔融押出法により芯糸に被覆することが好ましい。

【0020】また芯糸はフィラメント糸、紡績糸形態を問わず、これらよりなる合繊糸等も目的に応じて使用することができる。該フィラメント糸はモノフィラメントでもマルチフィラメントでもよい。

【0021】本発明の網の製造方法については上述の化合物が含有された熱可塑性樹脂で芯糸が被覆されてなる被覆糸が繰り目を形成するような網を製造できる方法であればとくに制限されるものではない。該製造方法の一例を示す。まず二軸混練機を使用して上記の化合物、さらにはその他の化合物と熱可塑性樹脂とを二軸混練押出機により均一に混合して図1に示すダイに導き、芯糸表面に被覆させる。被覆樹脂と芯糸との接着性を高めるためには図1（イ）の加圧型ダイを使用することが好ましい。芯糸を形成するポリマーと、上記化合物を含む熱可塑性樹脂との融点または軟化点の差を50℃以上にすることによって、柔軟かつ断面形状が不均一の芯糸表面にはほぼ均一に上記熱可塑性樹脂を被覆することができる。その上、被覆樹脂との接触によって軟化した芯糸にかかる余分な変形や摩擦による単糸切れを抑制することができる。

【0022】芯糸の走行速度、ドラフト率は適宜設定することができる。ドラフトを受けた被覆糸は第2図に示される冷却ゾーンへ導かれ冷却、固化され巻き取られる。この巻き取りの際、被覆糸は塑性変形を起こす圧力を受けて扁平化される場合もある。次に、得られた被覆糸を用いてレピア織機等を用いて絡み織でメッシュを作成する。この際に、緯糸が繰り目を形成しているのである。そして乾式加熱により経糸と緯糸との交点を熱融着させることにより網を得ることができる。経糸と緯糸との交

点を熱融着させることにより目ズレを防ぐことができ、網としての用をなすことができる。

【0023】本発明の網は一見織物のように経糸に緯糸を交差して織り込み、正方形の網目を持った網である。細目網分野を中心として使用することができ、イリコのバッチ網やハマチの稚魚、マダイ、ヒラメ、トラフグ等の養殖網（生簀網）、海苔網、ワカメ養殖、アコヤ貝、ホタテ貝、カキ等の養殖籠などに有用である。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、実施例中の物性値は以下の方法により測定された値である。

（1）水棲生物付着状況の判定基準

- 5：生物の付着が全く観察されなかった。
- 4：対象物の表面全体の10％程度に生物の付着が見られた。
- 3：対象物の表面全体の20％程度に生物の付着が見られた。
- 2：対象物の表面全体の50％程度に生物の付着が見られた。
- 1：対象物の表面全体に生物の付着が見られた

（2）ポリマーの融点（℃）

示差走査熱量計（メトラー社製、TCプロセッサ-TC10A型）を用いて測定した。

（3）ポリマーの熔融粘度（ポイズ）

キャピログラフ（東洋精器社製、キャピログラフ1C）を用いて、160℃における熔融粘度を測定した。

【0025】実施例1

1、4-ブタンジオール30モル％変性ポリヘキサメチレンテレフタレート〔極限粘度：0.86（フェノール/テトラクロロエタン等重量混合溶媒中、30℃で測定）、融点：126℃、熔融粘度：4000ポイズ〕に、4、5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンを6重量％、平均分子量3000のポリブテン（出光石油化学社製、2000H）を6重量％含有させ、第1図（イ）に示される加圧型ダイおよび第2図に示される装置を使用して、ポリアリレートマルチフィラメント（クラレ製：融点320℃、1000デニール/200フィラメント、80T/M片燃）100重量部に対して200重量部被覆し、樹脂被覆糸を得た。次に、該樹脂被覆糸を使用してレピア織機にて絡み織りで経糸密度4本×2/インチ、緯糸密度4本×2/インチ（1インチ中に2本揃いの被覆糸が4本存在する意味）の織網を作成し、151℃で30秒加熱して経糸および緯糸の交点を熱融着させ、網を得た。この網を3年間海中（瀬戸内海）に浸漬して水棲生物の付着状況を観察し、その結果を表1に示す。3年間海中に浸漬しても水棲生物の付着は全く観察されなかった。

【0026】実施例2

実施例1において、エチレングリコール20モル％変性ポリヘキサメチレンテレフタレート（融点：137℃、熔融粘度：3300ポイズ）を使用した以外は同様にしてポリアリレートマルチフィラメント100重量部に被覆樹脂が200重量部となるように被覆し、得られた被覆糸を使用して絡み織りの織網を作製した。ついで、162℃で30秒、該織網を加熱して、経糸および緯糸の交点を熱融着させ、網を得た。この網を海中に3年間浸漬し、水棲生物の付着状況を観察した。結果を表1に示す。3年間海中に浸漬しても水棲生物の付着は見られなかった。

【0027】実施例3

実施例1において、イソフタル酸10モル％変性ポリヘキサメチレンテレフタレート（融点：135℃、熔融粘度：3500ポイズ）を使用した以外は同様にしてポリアリレートマルチフィラメント100重量部に被覆樹脂が200重量部となるように被覆し、得られた被覆糸を使用して絡み織りの織網を作製した。ついで、160℃で30秒、該織網を加熱して、経糸および緯糸の交点を熱融着させ、網を得た。この網を海中に3年間浸漬し、水棲生物の付着状況を観察した。結果を表1に示す。3年間海中に浸漬しても水棲生物の付着は見られなかった。

【0028】実施例4

実施例1において、芯糸としてアラミドマルチフィラメント（ケブラー、デュポン社製、融点：560℃、400デニール/267フィラメント、80T/M片燃）を用いた以外は同様にして、該マルチフィラメント100重量部に被覆樹脂が200重量部となるように被覆し、得られた被覆糸を使用して絡み織りの織網を作製した（経糸密度4本×4/インチ、緯糸密度4本×4/インチ）。ついで、125℃で90秒、該織網を加熱して、経糸および緯糸の交点を熱融着させ、網を得た。ただ、芯糸と被覆樹脂との接着性は実施例1で得られた被覆糸に比較し、若干の剥離が見られたが、実用上問題はなかった。この網を海中に3年間浸漬し、水棲生物の付着状況を観察した。結果を表1に示す。3年間海中に浸漬しても水棲生物の付着は見られなかった。

【0029】実施例5

実施例1において、芯糸としてポリエチレンテレフタレートマルチフィラメント（クラフテル、クラレ製、融点：273℃、1000デニール/192フィラメント、80T/M片燃）を用いた以外は同様にして、該マルチフィラメント100重量部に被覆樹脂が200重量部となるように被覆し、得られた被覆糸を使用して絡み織りの織網を作製した。ついで、125℃で90秒、該織網を加熱して、経糸および緯糸の交点を熱融着させ、網を得た。この網を海中に3年間浸漬し、水棲生物の付着状況を観察した。結果を表1に示す。3年間海中に浸漬しても水棲生物の付着は見られなかった。

【0030】比較例6

ナイロン6 マルチフィラメント製の目合90径の稚魚養殖用緩網を海中に浸漬して水棲生物の付着状況を観察した。約1週間で水棲生物が多量に網に付着し、目が詰まり*

* って網として使用ができない状況となった。

【0031】

【表 1】

	検査項目									芯 種 類	評価				
	基材PES	硬化剤		融点 ℃	溶解粘度 ポイズ	防汚剤		添加剤			生物付着状況				
		種類	量 (モル%)			種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)		1年	2年	3年	4年	5年
実例1	PHMT	BD	30	125	4000	A	6	ポリブテン	6	ポリブテン	5	5	5	5	5
2	PHMT	EG	20	137	3800	A	6	ポリブテン	6	ポリブテン	5	5	5	5	5
3	PHMT	IPA	10	135	3300	A	6	ポリブテン	6	ポリブテン	5	5	5	5	3
4	PHMT	BD	30	126	4000	A	6	ポリブテン	6	アクリル	5	5	5	5	5
5	PHMT	BD	30	126	4000	A	6	ポリブテン	6	PET	5	5	5	5	5
比較例1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NY6	1	-	-	-	-

PHMT : ポリヘキサメチレンテレフタレート

BE: 1. 4-ブタンジオール

EG: エチレンジリコール

IPA: イソフタル酸

PET: ポリエチレンテレフタレート

NY 8 : タイロン 8

防汚剤A：4，5-ジクロロ-2-n-オクタル-イソチアゾリン-3-オン

【0032】

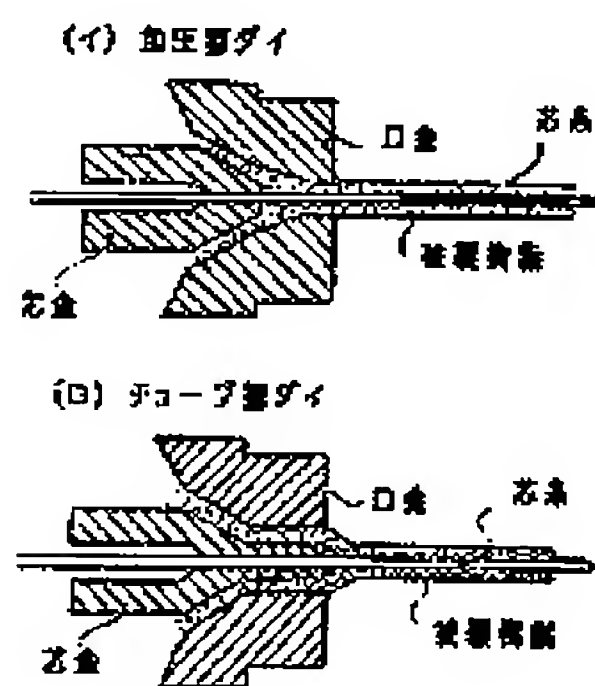
【発明の効果】本発明の網は長期間海中に浸漬していても水棲生物の付着がなく、魚介類養殖網に最適である。また魚介類のみならず、海苔網、ワカメ網としても有用である。

※【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の被覆糸を製造することができる成形用ダイの主要部の断面図を示す。

【図2】本発明の被覆糸を製造することができる簡略工程図を示す。

【図 1】



【图2】

